Zur Kenntniss

der

Benzyl-Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Ernst Kribben

aus Aachen.

WÜRZBURG.

Paul Scheiner's Buchdruckerei.

1892.

Referent: Professor Dr. Michaelis.

Seinen

TEUREN ELTERN

in

Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. H. Salkowski im chemischen Institut der Akademie Münster ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer spreche ich für den mir so reichlich ertheilten Rath und Beistand meinen bleibenden und aufrichtigen Dank aus.

Berichtigung.

Seite 18, Zeile 16 von oben lies Toluol statt Tolul.
Seite 19, Zeile 2 von oben lies Toluol statt Tolul.
Seite 21, Zeile 22 von oben lies im statt in.
Seite 23, Zeile 29 von oben lies 232—236° statt 332—236°.
Seite 27, Zeile 31 von oben lies Toluol statt Tolulol.
Seite 28, Zeile 11 von oben lies Oxydationsmittel statt Oxydationsmitmel.
Seite 36, Zeile 24 von oben lies Titration statt Titratation.
Seite 39, Zeile 7 von oben lies titrimetrisch statt titrimetisch.
Seite 43, Zeile 17 von oben lies synthetisch statt sythetisch; Zeile 21 von oben gehört nach dem Worte erforderlich ein Komma statt Punkt.

I. Theil.

Einleitung.

Die Alkoholderivate der Cyanwasserstoffsäure treten in zwei isomeren Formen auf, die bei der Verseifung nicht rückwärts in Alkohol und Blausäure, sondern nach anderer Richtung zerfallen und infolge dessen nicht als Ester angesehen werden können.

Die eine Klasse dieser Abkömmlinge — die Nitrile — sind, wie aus ihren engen Beziehungen zu den einbasischen Säuren hervorgeht, nach dem Typus: R—C≡N zusammengesetzt. Sie können nämlich nicht nur aus letzteren dargestellt werden, sondern zerfallen auch durch verseifende Mittel — Kochen mit Säuren oder mit Alkalien, Überhitzen mit Wasser — wieder in solche und Ammoniak.

Die Constitutionsformel: R—N=C der anderen Art dieser Verbindungen — der Isonitrile — folgt ebenfalls aus ihrem Verhalten gegen Wasser und verdünnte Säuren. Mit ersterem liefern sie nämlich beim Überhitzen, mit Säuren dagegen leicht in der Kälte Ameisensäure und primäre Aminbasen, aus welch' letzteren bei Einwirkung von Chloroform und alkoholischem Kali wieder die Isonitrile hervorgehen.

In ähnlicher Weise sind auch von der Cyansäure durch Austausch des Wasserstoffs gegen Alkoholradikale zwei isomere, durch ihre Spaltungsprodukte scharf unterscheidbare Klassen von Alkoholderivaten ableitbar.

Die normalen Verbindungen, die sogenannten Cyanätholine sind nach dem Typus: $N \equiv C\,OR$, die Iso-Verbindungen entsprechend der schematischen Formel: $O = C = NR$ zusammengesetzt.

Ein übereinstimmendes Verhalten findet sich bei der Cyanursäure und der Sulfocyansäure ausgeprägt. Jene liefert die normalen — und die Iso-Cyanursäure — Äther, aus letzterer entstehen bei der Eliminirung des Wasserstoffs durch Alkoholradikale die Sulfocyansäure-Ester und die isomeren Isothiocyansäure-Ester syn. Senföle. Erstere enthalten das betreffende Alkoholradikal in direkter Bindung mit Schwefel, während die Constitution der Senföle sich ergiebt aus ihrem engen Zusammenhange mit den primären Aminen, in die sie leicht zurückverwandelt werden können. Wie in den genannten Aminen ist nämlich auch in den Senfölen das Alkoholradikal an den Stickstoff gebunden, weshalb es zulässig erscheint letzteren eine an und für sich unbekannte Isosulfocyansäure $SC = NH$ zu Grunde zu legen.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Iso-Thiocyansäure-Ester dienen gewöhnlich die primären Amine, indem man diese mittelst Schwefelkohlenstoff zunächst in die Aminsalze der entsprechenden alkylirten Dithiocarbaminsäuren überführt, um sodann letztere durch Destillation mit einer Quecksilberchlorid-Lösung in Senföl und Quecksilbersulfid zu spalten.

Ein weiteres Verfahren zur Gewinnung der Senföle besteht darin, alkylirte Thioharnstoffe mit syrupdicker Phosphorsäure oder mit conc. Salzsäure der Destillation zu unterwerfen.[1])

---

[1]) *Hofmann*, Ber. 15, p. 985.

Nicht ohne Bedeutung erscheint auch die bisweilen vor sich gehende Bildung der Senföle aus den isomeren Sulfocyansäure-Verbindungen, die unter geeigneten Umständen befähigt sind, eine molekulare Umlagerung zu den entsprechenden Iso-Thiocyansäure-Estern zu erleiden.

Ein treffendes Beispiel für die Umwandlung der Sulfocyansäure- in die isomeren Iso-Verbindungen bietet das Allylsulfocyanat, indem dieser Ester schon bei gewöhnlicher Temperatur einen derartigen, wenn auch erst allmählichen Übergang in das zugehörige Senföl erfährt. Entsprechend schneller gestaltet sich die Umsetzung in diesem Sinne bei seiner Destillation, auf welcher Erscheinung *Billeter*'s Darstellungsweise von Allylsenföl begründet ist.[1])

Bei einer bedeutend über den Siedepunkt der Sulfocyansäure-Ester gehenden Steigerung der Temperatur äussert sich der Reactionsverlauf vielfach in der Weise, dass nicht nur eine Umwandlung in die isomere Form, sondern auch eine Condensation stattfindet unter Bildung des entsprechenden Sulfocyanursäure-Esters.

So liefert nach *Hofmann*[2]) das Methylsulfocyanat nach 5—6stündiger Digestion im geschlossenen Rohr bei 180°, sowohl Sulfocyanursäure-Methyläther:

$$3\,(CH_3 - S - C \equiv N) = (CH_3)_3\,(S\,C\,N)_3$$

als auch Methylsenföl:

$$CH_3 - S - C \equiv N = H_3\,C - N = C = S.$$

Der erstere Übergang in Sulfocyanursäure-Methyläther kann zunächst in Vergleich gezogen werden mit

---

[1]) Ber. 8, p. 436.

[2]) Ber. 13, p. 1349.

der von *Wurtz* beobachteten Bildung von Isocyanursäure-Estern aus den zugehörigen Isocyansäure-Verbindungen und entspricht im Übrigen ganz der Umwandlung der Cyansäure- in die polymeren Cyanursäure-Ester.

Die Umsetzung zu Methylsenföl vermag als handliche ergiebige Methode zur Darstellung grösserer Mengen desselben in Anwendung genommen zu werden. Auch bietet dieselbe ein passendes Analogon zu der leichten Verwandlung der Cyanursäure — in die Iso-Cyanursäure-Verbindungen, welche sich in der Methyl-Reihe schon beim gelinden Erwärmen über den Schmelzpunkt aus den normalen Cyansäure-Äthern bilden.[1])

Nach einer später von *Hofmann* ausgeführten Untersuchung ist es nämlich der Isothiocyansäure-Ester, dessen Bildung beim Erhitzen des Methylrhodanides innerhalb der angegebenen Temperaturgrenzen in der ausgiebigsten Weise vor sich geht. Wird dagegen die Überführung der Verbindung in die polymene Modifikation in erster Linie ins Auge gefasst, so müssen die Digestionsröhren vor Ausführung des Versuches mit einigen Tropfen Salzsäure beschickt werden.[2])

Auch auf das Äthyl- und Amyl-Sulfocyanat dehnte *Hofmann* seine Versuche aus. Dieselben führten gleichfalls zu bemerkenswerthen Resultaten, indem beide Verbindungen, bei einer Temperatur von 190° im geschlossenen Rohre in Gegenwart minimaler Mengen freier Säure erhitzt, Sulfocyanursäure- Äthyl- und Amyl-Äther in Form hochsiedender Flüssigkeiten lieferten.

Die nahen Beziehungen, welche im Besondern

[1]) *Hofmann* und *Olshausen*, Ber. 3, p. 269.
[2]) Ber. 18, p. 2196.

zwischen dem Benzylrhodanid einerseits, dem Äthyl-, Amyl- und Methyl-Sulfocyanat andererseits bestehen, sowie die Erwägung der vielfachen den Benzyl-Verbindungen und Methan-Derivaten im Allgemeinen eigenthümlichen Analogien liessen es als nicht ohne Interesse erscheinen, eine gleiche Untersuchung auch bei dem erstgenannten Sulfocyansäure-Ester anzustellen, um zu sehen, ob dieser längere Zeit einer stärkeren Erhitzung ausgesetzt, ebenfalls eine molekulare Umlagerung zu Benzylsenföl:

$$C_7H_7 - S - C \equiv N = C_7H_7 - N = C = S$$

oder aber eine Condensation zum entsprechenden Sulfocyanursäure-Äther erleidet:

$$3\,(C_7H_7 - S - C \equiv N) = (C_7H_7)_3\,(S\,C\,N)_3$$

und ob so der von *Hofmann* aufgefundenen Reaktion allgemeine Gültigkeit zuzusprechen ist, für die Verwandlung der dem Rhodonmethyl analog constituirten Sulfocyansäure-Ester in die isomeren Senföle.

Diese Intention lag der im Nachfolgenden erläuterten, von mir auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. *H. Salkowski* ausgeführten Arbeit zu Grunde.

Versuch I.

Das nach den Angaben von *Henry*[1]) und von *Barbaglia*[2]) durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Benzylchlorid mit Sulfocyankalium am Rückflusskühler und Umkristallisiren aus Alkohol in prismatischen Krystallen gewonnene Ausgangsmaterial von durchdringendem scharfen Geruch, zeigte den Schmelzpunkt 41° und siedete innerhalb 230—235°.

---

[1]) Ber. 2, p. 637.
[2]) Ber. 5, p. 689.

Zur Umsetzung des Sulfocyansäure-Benzyläthers wurden die Digestionsröhren mit je 10 gr beschickt, zunächst fünf Stunden lang auf 280° im Luftbade erhitzt.

Der Inhalt der noch geschlossenen Röhren war der Hauptsache nach, so lange keine vollkommene Abkühlung eingetreten war, flüssig. Ein verhältnissmässig unbedeutender Theil desselben bestand aus einer gelb-braun gefärbten, dem Anscheine nach von Krystallen durchsetzten Masse, die jedoch, nachdem die Temperatur zur normalen herabgesunken war, den vorwiegenden Bestandtheil des Reaktionsproduktes ausmachte, indem nunmehr eine beträchtliche Menge der anfänglich beobachteten Flüssigkeit erstarrt war.

Beim Öffnen der Röhren wurde ein ziemlich starker Druck bemerkbar, indem ein unangenehm riechendes, mit blauer Flamme brennbares Gas stürmisch entwich.

Das von dem festen Röhreninhalte soweit als möglich durch Abgiessen getrennte Liquidum wurde, behufs Isolirung des wie ich erwartete darin enthaltenen Benzylsenföls der Destillation unterworfen.

Hierbei ergab sich jedoch mit ziemlicher Gewissheit, dass die Reaktion in anderem Sinne verlaufen sein musste.

Es wurde nämlich ein fortwährendes gleichmässiges Steigen des Thermometers bis zu ungefähr 130° beobachtet, indem eine klare Flüssigkeit von undefinirbarem Geruch überging, die nach einiger Zeit vereinzelte Kryställchen absetzte.

Im Destillationskolben blieb eine halbflüssige dickliche Masse zurück. Bei allmählich gesteigerter Erhitzung liess sich noch ein geringer Theil derselben unter reichlicher Entwickelung schwerer Dämpfe ver-

flüchtigen. Letztere verdichteten sich in der Vorlage zu gelblich gefärbten Krystall-Aggregaten.

Nachdem die Temperatur 300° erreicht hatte, wurde das Erwärmen eingestellt.

Die dunkel gefärbte, eine deutlich krystallinische Struktur zeigende rückständige Masse bewahrte ich für eine spätere eingehende Untersuchung auf.

Versuch II.

Als auf Grund dieses Befundes das Vorhandensein von Benzylsenföl in dem Umsetzungsprodukte negirt werden musste, erhitzte ich neuerdings einige zwanzig Gramm des Benzylrhodanides im geschlossenen Rohr, indem ich genau eine Temperatur von 260—270° einhielt. Die Dauer der Digestion wurde auf drei Stunden bemessen.

Indessen konnte ich auch in diesem Falle, trotz der genau eingehaltenen niedrigeren Temperatur und der kürzer währenden Zeitdauer der eigentlichen Reaktion nur feststellen, dass das gesuchte Senföl in dem Umsetzungsprodukte nicht vorhanden war.

Bei den im Sinne der beschriebenen Methode angestellten Manipulationen, dasselbe aus dem Röhren-Inhalte abzuscheiden, ging gleichfalls, lange bevor die Temperatur bis zum Siedepunkte des Benzylsenföls gestiegen war, eine klare Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch über.

Auch wurde wiederum, sobald das Thermometer 200° überschritten hatte, die Anwesenheit von in schweren Dämpfen destillirbaren Krystallen festgestellt. Der Destillationsrückstand endlich, eine dunkel erscheinende, krystallinische Masse unterschied sich in

seinem Äussern keineswegs von dem eben besprochenen, zur Identifizirung aufgehobenen Material.

Versuch III.

Nunmehr ging ich in der Annahme, dass innerhalb der bisher beobachteten Temperatur-Grenzen immerhin noch eine Zersetzung von etwa gebildetem Benzylsenföl stattgefunden haben konnte, zur nochmaligen Digestion einer grösseren Menge des Sulfocyansäure-Benzyläthers über.

Diesmal trug ich Sorge, dass das Thermometer beständig 250—260° zeigte. Das Erhitzen der einzelnen Röhren wurde nach einem Zeitraum von zwei Stunden eingestellt.

Die abgegossenen flüssigen Antheile des Röhren-Inhaltes brachte ich direkt in einen Destillationskolben und versuchte das etwa in demselben vorhandene Benzylsenföl mittelst Wasserdämpfen aus dem Gemenge überzutreiben.

Doch auch dieser Versuch führte nicht zum erhofften Ziele, so dass ich die eine Umbildung von Benzylrhodanid zu Benzylsenföl bezweckenden Operationen hiermit als abgeschlossen betrachtete.

Versuch IV.

Nachdem somit festgestellt war, dass die erwünschte Überführung der Ausgangs-Verbindung in den Isothiocyansäure-Benzylester nicht möglich ist, liess ich es mir angelegen sein, den Verlauf der stattgehabten Reaktion, sowie die Natur der entstandenen Umsetzungsprodukte festzustellen.

Zu diesem Behufe unterwarf ich in erster Linie, um eine grössere Menge der in verhältnissmässig ge-

ringem Massstabe gebildeten Flüssigkeit zur Verfügung zu haben, weiteres Material einer zwei- bis dreistündigen Digestion bei 250—260° im Luftbade.

Unter Berücksichtigung des von *Hofmann* bei Darstellung der Sulfocyanursäure-Ester angewandten Verfahrens, fügte ich, da ich jetzt mein Hauptaugenmerk auf die Gewinnung des entsprechenden Sulfocyanursäure-Benzyläthers richtete, der in Anwendung kommenden Sulfocyansäure-Verbindung einige Tropfen conc. Salzsäure zu.

Auch jetzt traten die bereits gekennzeichneten Erscheinungen, welche auf die Vollendung irgend eines chemischen Processes schliessen liessen, deutlich auf.

Untersuchung der gasförmigen Reaktionsprodukte.

Zumal machte sich der früher erwähnte Druck beim Öffnen der Röhren in derselben Art und Weise geltend.

Das entweichende Gas trug einen an Schwefelwasserstoff unverkennbar erinnernden Geruch.

Über warmem Wasser aufgefangen und mit einer glimmenden Kohle in Berührung gebracht, entzündete es sich, um mit bläulicher Flamme zu Schwefeldioxyd zu verbrennen.

Angefeuchtetes Lackmuspapier in einen mit dem Gase angefüllten Cylinder hineingetaucht, erfuhr eine deutliche Röthung.

Seine wässerige Lösung gab nach dem Zusatze von Bleiacetat-Lösung einen braun-schwarzen Niederschlag.

Die alkalische, durch Beigabe von Kalilauge hergestellte Lösung, lieferte mit frisch bereiteter Auflösung

von Nitroprussidnatrium eine vorübergehend prächtig roth-violette Färbung.

In der Voraussetzung, dass dem auf Grund dieser Reaktionen hinlänglich identifizirten

Schwefelwasserstoff

auch Kohlenoxysulfid beigemengt sein könnte, leitete ich denselben zunächst durch zwei mit Kalilauge gefüllte Flaschen. Von hier aus trat das Gas in eine mit Kupferoxyd versehene, zur Rothgluth erhitzte Glasröhre, um sodann durch zwei mit Barytwasser beschickte Vorlagen hindurchzugehen. Es liess sich nun der Nachweis führen, dass der in dem genannten Reagenz beim Eintritt der einzelnen Gasblasen reichlich hervorgerufene Niederschlag aus kohlensaurem und schwefligsaurem, beziehungsweise durch dessen Oxydation gebildetem schwefelsauren Baryt bestand.

Die gleichzeitige Anwesenheit der beiden letzteren Verbindungen unter den angegebenen Umständen dürfte als genügender Anhaltspunkt für das Vorhandensein des vermuthlich gebildeten:

Kohlenoxysulfides

anzusehen gewesen sein.

Untersuchung der flüssigen Reaktionsprodukte.

Die vereinigten flüssigen Umsetzungsprodukte unterwarf ich zur Trennung der einzelnen Bestandtheile einer fraktionirten Destillation.

Schliesslich hatte ich so eine Scheidung des Ganzen in zwei Hauptpartieen erzielt.

Die niedriger siedende Fraktion ging bei 48—49° über und machte die geringere Menge aus, der andere Theil wies als Siedepunkt eine Temperatur von 110—111° auf.

Diese Angabe möchte ich allerdings dahin ergänzen, dass anfänglich das Thermometer 140° erreichte, bis der Gesammtinhalt des Siedekölbchens vollkommen übergangen war, unter Zurücklassung eines krystallinischen, theilweise bei noch höherer Temperatur destillirbaren Gemenges, dessen ich bereits bei Besprechung der Voruntersuchung Erwähnung that.

Auch die bei 120—140° übergegangenen Antheile schieden, wie früher beobachtet, wohl ausgebildete Krystalle ab.

Die bei 48—49° erhaltene farblose, sehr dünne und bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit zeigte einen auffallenden Geruch nach Schwefelkohlenstoff, sowie das Bestreben, schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell zu verdunsten.

Sie erwies sich schwerer als Wasser und darin unlöslich, während Alkohol, Äther und Benzol in jedem Verhältnisse mit derselben mischbar waren.

Angezündet verbrannte sie mit blauer Flamme, unter Entwickelung schwefliger Säure. Jod wurde von einer Probe in bedeutender Menge aufgenommen.

Ein anderer Theil lieferte mit alkoholischem Kali deutlich erkennbare, in Wasser sehr leicht, dagegen in Alkohol weniger lösliche Nadeln von xanthogensaurem Kali, dessen wässrige Lösung mit Kupfersulfat-Lösung einen gelben, sehr unangenehm riechenden Niederschlag von Kupfer-Xanthogenat ausschied.

Wenngleich nun auf Grund dieser Reaktionen hin die beschriebene Flüssigkeit als

Schwefelkohlenstoff

angesehen werden konnte, so ergaben doch erst eine Verbrennung und Schwefelbestimmung den endgiltigen Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme.

Verbrennung:

I. 0,2175 gr der Flüssigkeit gaben 0,1253 gr CO_2.

Schwefelbestimmung:

Dieselbe geschah in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre durch Schmelzen der Substanz mit einem Gemisch von entwässertem kohlensauren Kali-Natron und chlorsaurem Kali:

II. 0,1740 gr der Flüssigkeit gaben 1,0719 gr ba SO_4 = 0,1472 gr S.

Berechnet für:		Gefunden:	
	CS_2	I.	II.
C.	15,79	15,72	—
S.	84,21	—	84,59.

Die höher siedenden flüssigen Destillations-Antheile wurden als identisch mit

Tolul

erkannt.

Zunächst liessen der im Vorgehenden angeführte Siedepunkt 110--111° und die äusseren Eigenschaften der fraglichen, mit leuchtender russender Flamme brennbaren Flüssigkeit mit einiger Sicherheit auf den genannten Kohlenwasserstoff schliessen.

Der Vollständigkeit halber kochte ich einen Theil derselben mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure am Rückflusskühler. Das gebildete Reaktionsprodukt entzog ich zur Feststellung dessen Eigenschaften dem Gemisch durch Ausschütteln mit Äther. Nach Abdunstung desselben resultirte eine aus gelblichen Blättchen bestehende Verbindung, die in Wasser schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich war. Als die Kryställchen einer wiederholten Umsublimirung unterworfen worden waren, zeigten sie den für die Benzoesäure zutreffenden Schmelzpunkt 121°.

Eine Verbrennung lieferte folgende, ebenfalls auf Tolul stimmende Zahlen:

0,2094 gr der Flüssigkeit gaben
0,7003 gr CO_2 und 0,1655 gr H_2O.

	Berechnet für: $C_7 H_8$	Gefunden:
C.	91,30	91,16
H.	8,70	8,73

Untersuchung der festen Reaktionsprodukte.

Die theils mit der höher siedenden Flüssigkeit übergegangenen, theils nach vollständiger Entfernung des Liquidums anfänglich zurückgebliebenen, durch Erhöhung der Temperatur bis auf 300° jedoch ebenfalls überdestillirten, nach dem Erkalten in krystallinischer Form vorliegenden Antheile fielen nunmehr in den Bereich der Untersuchung.

In erster Linie liessen mehrere Schmelzpunktbestimmungen zur Genüge erkennen, dass dieselben keinen einheitlichen Körper, sondern ein Gemenge mehrerer Verbindungen repräsentirten.

Zudem wiesen sie, in Bestätigung dieser Annahme unter dem Mikroskop betrachtet, verschiedene Krystallformen auf. Letztere Erscheinung trat besonders deutlich nach dem aus Äther oder Alkohol erfolgten Umkrystallisiren zu Tage.

Wahrscheinlich hatte ich hier eine aus

Dibenzyl und Stilben

bestehende Mischung unter der Hand, in welcher ersterer Kohlenwasserstoff, nach dem deutlich ausgeprägten charakteristischen Geruch zu urtheilen, vorwaltete.

Auch konnte ich, ein Umstand der gleichfalls für die Zulässigkeit dieser Voraussetzung sprach, in der

heissen alkoholischen Lösung der Krystalle mit Eisenchlorid die Kade'sche, in meiner zweiten Abhandlung zu erläuternde Stilben-Reaktion hervorrufen.

Ebenso ergab die Elementar-Analyse ein auf die Richtigkeit der ausgesprochenen Muthmassung hinweisendes Resultat:

0,1678 gr exsiccatortrockne Substanz gaben 0,5713 gr CO_2 und 0,1102 gr H_2O.

	Berechnet für:		Gefunden:
	$C_{14}H_{14}$	$C_{14}H_{12}$	
C.	92,31	93,33	92,84
H.	7,69	6,67	7,27.

Die in den Destillationsgefässen nach dem Steigen der Temperatur auf 300° verbliebene, halbflüssige Masse, welche laut früherer Mittheilung beim Erkalten krystallinisch erstarrt war, enthielt voraussichtlich den gesuchten Sulfocyanursäure-Benzyläther.

Auch lag die Möglichkeit nahe, dass diese Verbindung unter den sonstigen, bis dahin noch nicht agnoscirten festen Bestandtheilen des Umsetzungsproduktes aufgefunden werden konnte.

So sammelte ich denn die noch in den einzelnen Röhren befindlichen, amorph erscheinenden Massen und vereinigte dieselben mit den Destillationsrückständen.

Das Ganze theilte ich in mehrere Portionen, die ich der Reihe nach zunächst wiederholt mit Alkohol auskochte, um sodann ein mehrfaches Auswaschen mit Äther vorzunehmen, der hierbei immer noch eine bemerkbare gelbliche Färbung erfuhr. Es war eben mit grosser Schwierigkeit verbunden, den hartnäckig anhaftenden Farbstoff vollkommen zu entfernen.

Nach diesem Reinigungsverfahren erhielt ich ein amorphes, auch unter dem Mikroskop kein krystallinisches Gefüge aufweisendes Pulver, von gelber Farbe.

Eine in erster Linie vorgenommene qualitative Prüfung auf das Vorhandensein von Kohlenstoff, Schwefel und Stickstoff in demselben bestätigte deren Anwesenheit.

Die in grosser Anzahl angestellten Lösungsversuche ergaben ungünstige Resultate. Der Körper war nahezu unlöslich in siedendem Wasser, Alkohol, Eisessig, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Ebenso wurde er von Anilin, Toluidin, Nitrobenzol, Phenol, Toluol und Xylol nur spurenweise aufgenommen.

Als somit die behufs einer Verbrennung erforderliche Isolirung der wahrscheinlich noch fremde Beimengungen enthaltenden Verbindung auf diesem Wege nicht durchführbar war, entschloss ich mich, direkt zur Elementar-Analyse überzugehen.

Mehrfach ausgeführte Verbrennungen lieferten anfänglich wenig stimmende Ergebnisse. Erst als ich den sehr schwer oxydirbaren Körper mit Bleichromat gemischt, unter Zusatz von gekörntem Kupferoxyd in Sauerstoffstrome verbrannte, erhielt ich auf die Formel des

Sulfocyansäure-Benzyläthers

zutreffende Zahlen.

Verbrennung:

I. 0,2032 gr bei 110° getrockneter Substanz gaben 0,4766 gr CO_2 und 0,0912 gr H_2O.

Schwefelbestimmung:

Den Schwefelgehalt bestimmte ich als schwefelsauren Baryt, nachdem ich die Verbindung zunächst im Sauerstoffstrome verbrannt und sodann die ent-

standene schweflige Säure in eine Bromwasser und Salzsäure enthaltende Vorlage geleitet hatte.

II. 0,2720 gr bei 110° getrockneter Substanz gaben 0,4361 gr Ba SO_4 = 0,0599 gr S.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_8 H_7 SN$	I.	II.
C. 64,43	63,93	—
H. 4,70	4,79	—
S. 21,48	—	22,02
N. 9,39	—	—

Das ausgeprägt negative Verhalten des Pulvers sämmtlichen gebräuchlicheren Lösungsmitteln gegenüber, hätte im Verein mit seinen äusseren Eigenschaften zu der Annahme führen können, dass hier Sulfocyanursäure vorlag.

Mit einer solchen Voraussetzung contrastirten, abgesehen von dem analytischen Befunde, die bei der Einwirkung von Alkalien auf dasselbe hervortretenden Erscheinungen.

Der Körper wurde im Gegensatz zu der Sulfocyanursäure von Ammoniak, selbst in der Wärme gänzlich unverändert gelassen.

Eine andere Probe erfuhr, mit Natronlauge längere Zeit gekocht, eine Zerlegung. Aus der erhaltenen Flüssigkeit liess sich mittelst Wasserdämpfen:

Benzylamin

übertreiben, dessen salzsaures Salz ich darstellte und zur Analyse verwandte.

Verbrennung:

I. 0,4095 gr bei 110° getrockneter Substanz gaben 0,8775 gr CO_2 und 0,2612 gr H_2O.

Chlorbestimmung:

II. 0,3413 gr bei 110° getrockneter Substanz gaben 0,3398 gr Ag. Cl. = 0,0840 gr Cl.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_7 H_7 NH_2 HCl$		I.	II.
C.	58,54	58,43	—
H.	6,97	7,08	—
N.	9,75	—	—
Cl.	24,74	—	24,61

Bei hierauf unternommenen Versuchen, weitere Antheile des Körpers in ähnlicher Weise durch Alkali zu beeinflussen, konnte jedoch die Entstehung von Benzylamin nicht festgestellt werden. Auch jetzt trat ein augenscheinlicher Zerfall des Körpers ein, wenngleich der Reaktionsverlauf sich in anderer Art und Weise äusserte.

Anscheinend hatte die Bildung des

Tri-Natriumsalzes

$C_3 N_3 O_3 Na_3$ der Cyanursäure stattgefunden.

Während des Erwärmens der verdünnten wässerigen Lösung des Umsetzungsproduktes auf einem Uhrglase, schieden sich nämlich feine Nadeln aus, welche nach dem Erkaltenlassen verschwanden. Dieser Umstand bietet nach *Hofmann*[1]) ein besonderes Merkmal für die Erkennung von geringen Mengen der genannten Säure.

Ebenso dürfte auch die Berechtigung vorliegen, die beobachteten Krystallnadeln als sulfocyanursaures Natron zu betrachten, falls man der mittelst der Natronlauge herbeigeführten Zersetzung des Pulvers einen Verseifungsprocess zu Grunde legt.

Der bei 332—236° festgestellte Schmelzpunkt der Verbindung bestärkte mich in der gewiss nicht ganz unzulässigen Annahme, dass die oben angegebene Formel nicht Ausdruck für deren Molekular-Grösse

---

[1]) Ber. 3, p. 770.

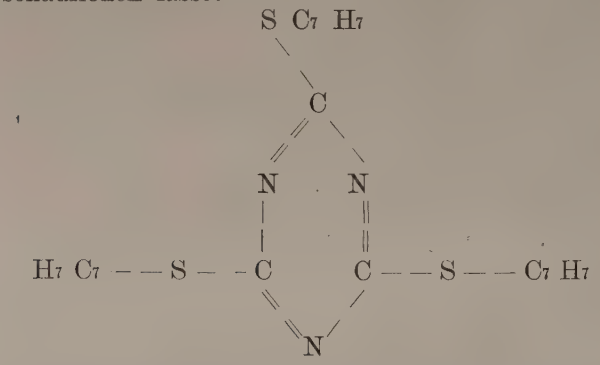
sein konnte, dass dieselbe vielmehr als eine polymere Modifikation des Rhodanbenzyls anzusehen war.

Nach den vorhandenen Analogien zu urtheilen, war der Körper vermuthlich identisch mit dem:

Sulfocyanursäure-Benzyläther

$3(C_7 H_7 S N C) = C_{24} H_{21} S_3 N_3$

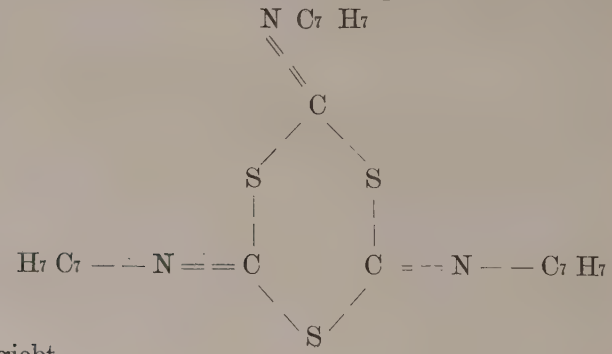
dessen Constitutionsformel sich folgendermassen veranschaulichen lässt:



Daneben hatte sich in sehr geringer Menge, wie ja das gekennzeichnete Auftreten von Benzylamin anzeigte, der

isomere Iso-Äther

gebildet, dessen Zusammensetzung sich aus der Formel:



ergiebt.

Theoretische Betrachtungen.

Die im Vorgehenden gekennzeichneten Eigenschaften des erhaltenen schwer schmelzbaren Körpers lassen mit grosser Wahrscheinlichkeit darauf schliessen, dass das Eintreffen der bei dem Erhitzen des Benzylrhodanides erhofften Condensation stattgefunden.

Zu berücksichtigen ist hierbei immerhin der Umstand, dass die Analysen der als Sulfocyanursäure-Benzyläther anzusehenden Verbindung nur in einem Falle genau zustimmende Resultate lieferten. Die im Übrigen erhaltenen, der Formel: $C_8 H_7 S N$ wenig entsprechenden analytischen Ergebnisse dürften auf die äusserst schwierig zu bewerkstellende Verbrennung des Körpers zurückzuführen sein.

Besonders hervorgehoben werden mag der beobachtete Übergang des normalen in den isomeren Iso-Äther, als weiteres Analogon zu der in der Einleitung erwähnten leichten Umwandlung der Sulfocyansäure- und der Cyanursäure-Ester in die entsprechenden Iso-Verbindungen.

Unter Beobachtung des Verfahrens, welches *Hofmann*[1]) zur synthetischen Darstellung der correspondirenden Methyl-, Amyl- und Äthyl-Sulfocyanursäure-Äther anwandte, indem er Cyanurchlorid auf das Natrium-Mercaptid des zugehörigen Alkohols einwirken liess, könnte vielleicht die Synthese der Verbindung: $C_{24} H_{21} S_3 N_3$ ausgeführt werden. Ein Vergleich der auf diesem Wege darzustellenden Verbindung mit dem von mir durch Erhitzen des Sulfocyansäure-Esters gewonnenen Körper dürfte dazu angethan sein, weitere Anhaltspunkte für die Identität des letzteren mit dem

[1]) Ber. 18, p. 2226.

bis dahin noch nicht bekannten Sulfocyanursäure-Benzyläther zu ergeben.

Die nicht durchführbare Umlagerung des Benzylrhodanides zum entsprechenden Senföl, sowie die im Verlaufe der beschriebenen Versuche in Betreff des Verhaltens des Sulfocyansäure-Benzyläthers bei höherer Temperatur wahrgenommenen Erscheinungen finden vielleicht eine Erklärung durch die Annahme, dass der in geringer Menge intermediär gebildete, bei den eingehaltenen Temperatur-Intervallen jedoch wenig beständige Iso-Thiocyansäure-Benzyl-Ester eine Zersetzung erfahren hat.

Eine andere, nicht minder grosse Wahrscheinlichkeit beanspruchende Auslegung der beobachteten Vorgänge böte freilich die Hypothese, dass das Benzylrhodanid auf Grund einer ausgesprochen geringen Widerstandsfähigkeit gegen seinen Siedepunkt überschreitende Temperaturen an und für sich schon einen Zerfall erlitten habe.

In beiden Fällen würde demnach ein abweichendes Verhalten des Sulfocyansäure-Benzyläthers und des Benzylsenföles von den entsprechenden Verbindungen der Methan-Reihe anzunehmen sein.

Was zunächst erstere Auffassung betrifft, so lässt sie sich leicht durch folgende Formel-Gleichung versinnbildlichen:

$$\left.\begin{matrix} C_7\,H_7 \\ C\,S \end{matrix}\right\} N + H_2O = \left.\begin{matrix} C_7\,H_7 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + C\,SO.$$

Das Senföl würde also unter dem Einflusse eines Wasser-Moleküls in:

Kohlenoxysulfid und Benzylamin

übergehen.

Ein anderer Theil desselben würde durch das gleichzeitige Auftreten von Schwefelwasserstoff, dessen Entstehung weiterhin klar gelegt werden soll, in Schwefelkohlenstoff und Benzylamin übergeführt werden, ein Vorgang, der sich wie folgt darstellen lässt:

$$\left.\begin{matrix} C_7\,H_7 \\ C\,S \end{matrix}\right\} N + H_2\,S = C\,S_2 + \left.\begin{matrix} C_7\,H_7 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Lässt man dagegen die in Betreff einer Zersetzung des Benzylrhodanides geäusserte Ansicht gelten, so würden sich folgende Phasen der Reaktion unterscheiden lassen.

Zunächst könnte diese Verbindung unter Mitwirkung eines Wasser-Moleküls in Benzylmercaptan und die sehr unbeständige Cyansäure umgewandelt werden:

$$\left.\begin{matrix} C_7\,H_7 \\ C\,N \end{matrix}\right\} S + H_2\,O = C_7\,H_7 \left.\begin{matrix} \\ H \end{matrix}\right\} S + C\,N\,O\,H.$$

Als Umsetzungsprodukte des Bencylmercaptans würden weiterhin Benzylsulfid und Schwefelwasserstoff anzusehen sein:

$$2\left(\left.\begin{matrix} C_7\,H_7 \\ H \end{matrix}\right\} S\right) = \left.\begin{matrix} C_7\,H_7 \\ C_7\,H_7 \end{matrix}\right\} S + H_2\,S.$$

In dem auf diese Art und Weise entstandenen Benzylsulfid endlich würde der Ursprung zu suchen sein für das Auftreten von Dibenzyl, Stilben und Toluol.

Liefert doch das Benzylsulfid der trockenen Destillation unterworfen laut *Forst* [1]) diese drei Verbindungen als Haupt-Zersetzungsprodukte.

Der Umstand, dass unter den erhaltenen Reaktionsprodukten der Kohlenwasserstoff Tolulol in bedeutendem Masse vorwaltete, kann an und für sich als

[1]) Annalen 178, p. 371.

Beweis angesehen werden für den in Wirklichkeit stattgehabten Zerfall des Benzylrhodanides.

Es scheint immerhin daneben, wenn auch in sehr untergeordneter Art und Weise, eine molekulare Umlagerung des in Anwendung genommenen Materials zum entsprechenden Senföl eingetreten zu sein, dessen Spaltung in Benzylamin und Kohlenoxysulfid sich jedoch bald vollzog.

II. Theil.

Einleitung.

Die gegen Oxydationsmitmel — rauchende Salpetersäure, Chromsäure und Kaliumpermanganat — ein sehr indifferentes Verhalten äussernden Kohlenwasserstoffe der Methanreihe liefern durch Eintritt von Halogenen an Stelle von Wasserstoff eine Anzahl reaktionsfähiger Substitutionsprodukte, welche man hinsichtlich ihrer Bildung aus den zugehörigen Alkoholen durch Einwirkung von Halogen-Wasserstoffsäuren als Haloid-Ester bezeichnet, im Gegensatz zu den unter Einfluss von Sauerstoffsäuren auf Alkohole resultirenden wahren Estern.

Diese Verbindungen sind für organische Reaktionen theilweise von nicht zu unterschätzender Bedeutung, anlässlich der deutlich ausgeprägten Beweglichkeit ihrer Halogen-Atome, die unter geeigneten Umständen leicht gegen andere Elemente oder Gruppen ausgetauscht werden können, wenngleich sie im Allgemeinen immerhin so fest gebunden erscheinen, dass ihre Nachweisung mittelst Silbernitrat ohne vorherige Zerstörung des Moleküls nicht ausführbar ist.

An erster Stelle nehmen in dieser Hinsicht das Interesse in Anspruch die reaktionsfähigeren Mono-Halogen-Derivate, zumal die wegen der minder grossen Flüchtigkeit leichter zu handhabenden Jod- und Brom-Verbindungen.

Unter den die Eliminirung der Halogen-Atome bewirkenden Agentien mögen hier erwähnt werden Alkalikarbonat und Alkalihydrat, ja in vielen Fällen vermag auch Wasser an und für sich als Zersetzungsmittel der Haloid-Ester zu fungiren.

So wies bereits *A. Frankland*[1]) beim Erhitzen von Bromäthyl mit Wasser auf 150° die Entstehung von Äther nach.

In ähnlichem Sinne berichtet *Linnemann*[2]), Isopropyljodür durch 48stündiges Kochen mit 12 Vol. Wasser nahezu vollständig, Isopropylbromür schon durch 48stündiges Kochen mit 8 Vol. Wasser und Chlorisopropyl durch 48stündiges Kochen mit nur 6 Vol. Wasser zerlegt zu haben.

Reynoso[1]) stellte fest, dass bei 12stündigem Erhitzen von Jodäthyl mit dem gleichen Gewicht oder mehr Wasser auf 200°, neben Äther auch ölbildendes Gas, Jodwasserstoffsäure sowie Weinöl auftraten, und dass die Zersetzung sich als eine um so vollkommenere erwies, je mehr Wasser in Anwendung genommen wurde.

In anderer Weise gestaltet sich nach *Butlerow*[3]) die Umwandlung von Chloräthyl, wenn diese Verbindung im zugeschmolzenen Rohre bei 100° einer 92stündigen Digestion unterworfen wird, insofern als Reaktionsprodukte Äthylalkohol und Salzsäure auf-

[1]) Jahresbericht über d. Fortschritte d. Chemie 1856, p. 567.

[2]) Annalen 161, p. 15.

[3]) Annalen 144, p. 39.

treten, ohne dass die Anwesenheit von Äther bemerkbar ist.

Eine analoge Zersetzung in den entsprechenden Alkohol und Salzsäure erfährt laut Angabe desselben Autors Chloramyl, mit dem 4—5 fachen Vol. Wasser im zugeschmolzenen Rohr digerirt, wenngleich die Vollendung dieses Processes eine wesentlich längere Dauer beansprucht.

Hexyljodür liefert gemäss den Beobachtungen von *Erlenmeyer* und *Wanklyn*[1]) mit dem gleichen Vol. Wasser erhitzt, neben Jodwasserstoffsäure Hexylen, eine Reaktion die ihre Bestätigung findet durch die diesbezügliche Mittheilung von *Niederist.*[2])

Fernerhin gelang es letzterem Chemiker durch Erhitzen mit Wasser eine mehr oder weniger vollständige Umsetzung von:

Jodäthyl, Bromäthyl, Isopropyljodür, Isobutylchlorür, Isobutyljodür, Chloramyl und Jodamyl

in die korrespondirenden Alkohole und Halogenwasserstoffsäuren herbeizuführen.

Die Mono-Halogen-Verbindungen der Methan-Reihe gehen mit alkoholischer Kali- oder Natron-Lösung erwärmt, unter Abspaltung der Halogen-Atome, in die Kohlenwasserstoffe der Äthylen-Reihe:

Alkylene - Olefine

über.

So erleidet das Äthylbromid eine durch folgende Gleichung veranschaulichte Umlagerung in Äthylen:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2Br \end{array} + KOH = \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} + KBr + H_2O$$

[1]) Annalen 135, p. 141.

[2]) Annalen 186, p. 388.

Im Gegensatze zu den Mono- bilden die Di-Halogen-Substitutionsprodukte des Methans und seiner Homologen bei gemässigter Einwirkung von alkoholischer Kalilösung Mono-Halogen-Derivate der Äthylen-Reihe und hinterlassen mit einer weiteren Menge dieses Agens behandelt, von Acetylen ableitbare Kohlenwasserstoffe.

So wird aus dem nach der Gleichung:

$$C_2H_4Br_2 + KOH = \begin{matrix} CHBr \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + KBr + H_2O$$

entstandenen Vinylbromid mittelst mehr alkoholischer Kali-Lösung Acetylen erhalten:

$$\begin{matrix} CHBr \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + KOH = \begin{matrix} CH \\ \| \\ CH. \end{matrix} + KBr + H_2O$$

Eine Betrachtung des Verhaltens der zur Äthylen-Reihe gehörigen Halogen-Derivate gegen Wasser ergiebt ganz ähnliche Verhältnisse wie bei den entsprechenden Verbindungen des Methans. Auch hier tritt ein mehr oder minder starkes Reaktionsvermögen gegen dasselbe zu Tage.

Unter Anderen geht nach *Carius*[1]) das Äthylenbromid mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre 150—160° ausgesetzt, vollständig in Aldehyd und Bromwasserstoffsäure über:

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br. \end{matrix} + H_2O = C_2H_4O + 2HBr$$

In abweichender Weise vollzieht sich der Reaktionsverlauf[2]), wenn Äthylenbromid mit einer reichlicheren Menge Wasser im zugeschmolzenen Rohre bei

[1]) Annalen 131, p. 173.

[2]) Annalen 186, p, 388.

einer Temperatur von 140--150° digerirt wird, indem nunmehr als Zersetzungsprodukte Äthylenglycol, Bromwasserstoffsäure und spurenweise erkennbarer Aldehyd hervorgehen:

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{array} + 2H_2O = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH. \end{array} + 2HBr$$

Eine Zersetzung des Äthylenbromides in letzterem Sinne ist gemäss einer späteren Veröffentlichung von *Niederist*[1]) durch 130stündiges Kochen im Wasserbade mit der 26fachen Menge Wasser durchführbar.

Auch *Zeller* und *Hüfner*[2]) erzielten durch 10-stündiges Kochen von 188 gr Äthylenbromid mit 138 gr Kaliumkarbonat, unter Zusatz von 1 Liter Wasser, eine Ausbeute von 53%, in einem Falle von 61,3% Äthylenglycol.

Vergleicht man das Verhalten der von den Benzolkohlenwasserstoffen ableitbaren Halogen-Substitutionsprodukte mit demjenigen der Halogen-Derivate der besprochenen Kohlenwasserstoffe, so ergiebt sich zunächst, dass in den Benzolkern selbst eingetretene Chlor- und Brom-Atome ungemein fest sitzen, ja weit inniger gebunden sind als in Methylchlorid, Äthylchlorid u. s. w., daher auch keinen Austausch gegen den Amidrest, die Hydroxylgruppe sowie die Cyangruppe gestatten und fast nur durch Natrium in Reaktion gezogen werden.

Ein anderer Theil der Halogen-Abkömmlinge des Benzols dagegen zeigt eine gleiche Beweglichkeit der Halogen-Atome, wie sie den analogen Substitutionsprodukten der Methan-Reihe eigenthümlich ist. Der

[1]) Annalen 196, p. 355.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. (2) II, p. 229.

Charakter dieser Verbindungen ist dadurch bedingt, dass das Halogen an den Kohlenstoff der Seitenkette gebunden ist. Ihre Bildung aus Tolul und dessen Homologen geht fast ausschliesslich beim Einleiten des Halogens in die Dämpfe des siedenden Kohlenwasserstoffs oder unter Einfluss des direkten Sonnenlichtes durch direkte Einwirkung des Halogens – bei Abwesenheit von Jod — vor sich. Sie sind befähigt, ebenso wie mit Cyankalium, Ammoniak u. dergln. so auch mit Wasser, beziehungsweise wässeriger oder alkoholischer Kali-Lösung in Wechselwirkung zu treten.

Konnte doch *Limpricht* [1]) den Hauptrepräsentanten der Halogen-Derivate des Toluols, das Benzylchlorid durch 8stündiges Erhitzen mit dem doppelten Vol. Wasser auf 190° im zugeschmolzenen Rohre zum grössten Theil in Dibenzyl und Anthracen überführen:

$$4\,C_6H_5CH_2Cl + 2\,H_2O = C_{14}H_{14} + C_{14}H_{10} + 4\,HCl + 2\,H_2O$$

unter Zerlegung einer geringen Menge in Benzyläther:

$$2\,C_6H_5CH_2Cl + H_2O = C_{14}H_{14}O + 2\,HCl.$$

Späterhin unternahm *Niederist* [2]) den Versuch, das Benzylchlorid durch Kochen mit 30 Theilen Wasser zu zerlegen und erhielt, als die Reaktion nach 23 Stunden unterbrochen wurde, Benzylalkohol und Salzsäure.

Cannizzaro endlich [3]) benutzte die Eigenschaft des Benzylchlorids, durch Kochen mit alkoholischer Kali-Lösung in Benzyläthyläther überzugehen, zu dessen Darstellung.

---

[1]) Annalen 139, p. 307.

[2]) Annalen 196, p. 353.

[3]) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, 1856, p. 581.

Im Hinblick auf die im Vorhergehenden erläuterten Analogien erschien es, zumal da es an einer ausreichenden Kenntniss des betreffenden Verhaltens des Benzylchlorids noch fehlte angebracht, dessen Zersetzungsfähigkeit durch eine relativ geringe Menge Wasser, sowie durch kohlensaure und kaustische Alkalien einem eingehenden Studium zu unterziehen.

Besonders war es von Interesse, festzustellen, in wieweit bei seinem Kontakt mit kaustischem Alkali die Bildung von Benzylalkohol oder aber des in Betracht kommenden Kohlenwasserstoffs

Stilben: C_6H_5CH
$\|$
C_6H_5CH

vorherrscht.

In diesem Sinne unternahm ich gleichfalls auf Anregung des Herrn Professor Dr. *H. Salkowski* die im Nachfolgenden beschriebene Untersuchung.

Versuch I.

Behufs vorläufiger Ermittelung der zersetzenden Einwirkung von Wasser als solchem auf Benzylchlorid, ohne Zusatz von Alkali wurden 12,65 gr ($^1/_{10}$ des Mol. gew.) des im Handel befindlichen Produktes, nachdem selbiges wiederholt der fraktionirten Destillation unterworfen, einen konstanten Siedepunkt von 179 — 180° zeigte, in einem mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben mit zehn Theilen destilliertem Wasser zehn Stunden lang gekocht.

Sodann wurde, zur Trennung des obenaufschwimmenden gebildeten Öles von dem wässerigen Inhalte des Kolbens mit Äther ausgezogen.

Die nach Abdestillation des Äthers erhaltene ölige Flüssigkeit, deren stechender Geruch auf die Anwesenheit von noch unzersetztem Benzylchlorid schliessen liess, unterwarf ich zur annähernden indirekten Schätzung seiner Menge einer quantitativen Bestimmung des Chlorgehaltes. Dieselbe ergab folgendes Resultat:

0.3494 gr des 9.2 betragenden Öles lieferten 0,2340 gr Ag Cl = 0.0578 Cl = 0.2059 gr Benzylchlorid, entsprechend einem Gesammtgehalt von 5,42 gr.

Es war somit erwiesen, dass von den in Anwendung genommenen 12,65 gr Benzylchlorid 5,42 gr, entsprechend 42.84% keine Zersetzung erfahren hatten.

Versuch II.

Unter Zugrundelegung des durch die Formel:

$$2\,C_6H_5CH_2Cl + K_2CO_3 + H_2O = 2\,C_7H_7OH + 2\,KCl + CO_2$$

versinnbildeten Processes, erhitzte ich 12,65 gr ($^1/_{10}$ des Mol. gew.) Benzylchlorid mit der zehnfachen Menge destilliertem Wasser nach Zusatz von 13,8 gr Kaliumkarbonat, in einem mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben.

Es trat eine bemerkbare Reaktion ein, die in ihrem weiteren Verlaufe einen geradezu stürmischen Charakter annahm.

Zur Verringerung des durch diese hervorgerufenen Aufzischens der Flüssigkeit, fügte ich letzterer etwas Glimmer in dünnen Plättchen zu. Die hierauf ruhiger vor sich gehende Kochung wurde nach einer Zeitdauer von ungefähr zehn Stunden unterbrochen. Das nach dem Erkaltenlassen durch wiederholtes Ausziehen mit Äther gewonnene Liquidum trug nach seiner Abdestillierung einen immerhin noch wahr-

nehmbaren Geruch nach Benzylchlorid, dessen Anwesenheit in der That durch Ausführung einer quantitativen Chlorbestimmung bestätigt wurde:

0,2840 gr des erhaltenen Öles, dessen Menge 8,5 gr betrug, gaben 0,1272 gr Ag Cl = 0,0314 gr Cl = 0,1119 gr Benzylchlorid, entsprechend einem Gesammtgehalte von 3,34 gr.

Von dem zum Versuch verwendeten 12,65 gr Benzylchlorid konnten demnach 3,34 gr, entsprechend 26,4% als von der Umsetzung nicht beeinflusst angesehen werden.

Versuch III.

Es wurde abermals ein Gemenge von Benzylchlorid, getrocknetem kohlensauren Kali und Wasser, nach Zufügung etlicher Glimmerplättchen — zur Erzielung eines ruhigen Verlaufes der Reaktion — gekocht.

In Anwendung kamen 126,5 gr (1/1 des Mol. gew.) Benzylchlorid, 69 gr Kaliumkarbonat und 700 gr destilliertes Wasser.

Das Erhitzen wurde nach einem Zeitraum von 9 Stunden eingestellt.

Um nun den Gehalt an Chlor in der wässerigen Flüssigkeit einerseits durch Titratition, in dem erhaltenen öligen Produkt andererseits durch Gewichtsanalyse und somit indirekt die Menge des zur Zersetzung gelangten, resp. noch unangegriffenen Benzylchlorids zu bestimmen, wurde zunächst durch längeres Beiseitestellen in einem graduirten Glascylinder eine möglichst genaue Scheidung der wässerigen Lösung von der öligen Schicht herbeigeführt.

Das Volumen der Gesammtflüssigkeit betrug 825 ccm, dasjenige des Öles 70 ccm, für die wässerige

Flüssigkeit als solche kamen demnach 755 cm in Betracht.

Je 2 ccm der Letzteren, nach Feststellung der neutralen Reaktion, zu wiederholten Malen mittelst frisch bereiteter, auf $^1/_{10}$ Normalchlornatriumlösung eingestellter $^1/_{10}$ Normalsilberlösung titriert, unter Anwendung von neutralem chlorfreien Kaliumchromat als Indikator, erforderten 20,2 ccm der Silberlösung. Der Chlorgehalt der wässerigen Flüssigkeit betrug demnach 27,0705 gr, entsprechend 96,47 gr Benzylchlorid.

Zur Gewinnung von etwa spurenweise in Lösung gegangenen Antheilen des durch die Kochung erhaltenen Umsetzungsproduktes, wurde nach beendeter Massanalyse die wässerige Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt und so nach dessen Abdestillierung, unter Hinzufügung der von Anfang an abgeschiedenen Menge, eine Ausbeute von 80,0 gr erhalten. Die nunmehr vorgenommene Bestimmung des Chlorgehaltes in der öligen Flüssigkeit lieferte folgende Zahlen:

0,2727 gr des Öles gaben 0,1165 gr Ag Cl =
0,0288 Cl = 0,1026 gr Benzylchlorid, entsprechend einem Gesammtgehalt von 30,09 gr.

Von den in Anwendung genommenen 126,5 gr Benzylchlorid hatten demnach 96,47 gr an der Umbildung Theil genommen, während 30,03 gr (berechnet 30,09 gr) unzerlegt geblieben waren.

Versuch IV.

Nachdem durch die im Vorhergehenden beschriebenen Operationen eine vollkommene Zerlegung des Benzylchlorids nicht bewerkstelligt werden konnte, wurde zur Anwendung von chlorfreiem kaustischen

Alkali als Zersetzungsmittel übergegangen, indem in selbigem spurenweise nachweisbares Karbonat als den Verlauf der Reaktion nicht störend betrachtet wurde.

Zu diesem Behufe kochte ich, unter Berücksichtigung des durch die Formel:

$C_6 H_5 C H_2 Cl + Na O H = C_6 H_5 C H_2 O H + Na Cl$

ausgedrückten Vorganges, der voraussichtlich eintreten würde, 12,65 gr ($^1/_{10}$ des Mol. gew.) Benzylchlorid mit einer Lösung von 4 gr Natriumhydroxyd in 36 gr destilliertem Wasser annähernd sechs Stunden lang, bei sehr heftig verlaufender Reaktion.

Die Trennung des gebildeten, angenehm riechenden Öles von der wässerigen Flüssigkeit wurde, entsprechend dem früher angegebenen Verfahren, durch längeres Beiseitestellen des Gesammtkolbeninhaltes in einem graduirten Glascylinder bewerkstelligt.

Die wässerige Flüssigkeit wurde abgegossen und nach Beseitigung der deutlich erkennbaren alkalischen Reaktion mit destilliertem Wasser auf 100 ccm verdünnt.

Bei der wiederholt mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung, unter Einhaltung der gebotenen Cautelen bewirkten Titration ergab sich, dass der Chlorgehalt der Flüssigkeit 3,1240 gr, entsprechend 11,13 gr Benzylchlorid betrug, indem je 1 ccm von. der Flüssigkeit 8,8 cm Silberlösung erforderte.

Von den in Arbeit genommenen 12,65 Benzylchlorid konnten mithin 11,13 gr als umgewandelt angesehen werden.

Versuch V.

Durch eine hierauf folgende, siebenstündige Kochung von 12,65 gr Benzylchlorid, 4,6 gr Natriumhydroxyd

und 76 gr destilliertem Wasser wurde eine gänzliche Zerlegung des ersteren erreicht.

Der Theorie entsprechend würden gemäss der unter Versuch IV angeführten Gleichung 4 gr Natriumhydroxyd zur Zerlegung von 12,65 gr Benzylchlorid hinreichend gewesen sein, jedoch ergab eine, mittelst $^1/_{10}$ Normalsilberlösung titrimetisch ausgeführte Bestimmung des Natrium-Gehaltes des in Anwendung kommenden Natriumhydroxydes, nach dessen Überführung in Chlornatrium durch Salzsäure, einen Minderbetrag von 14,2%.

Ebenso erwies sich die gewählte Wassermenge — das Sechsfache des in Anwendung genommenen Benzylchlorids — als vortheilhaft, zur Herbeiführung eines ruhigen, gleichmässigen Verlaufes der Reaktion.

Die mittelst $^1/_{10}$ Normalsilberlösung vollführte Titration der von dem öligen Produkte abgegossenen, neutralisierten und auf 100 ccm verdünnten Flüssigkeit ergab, dass je 1 ccm von letzterer 10 ccm der Silberlösung erforderte. Somit betrug der Chlorgehalt 3,55 gr, entsprechend 12,65 gr Benzylchlorid.

Nach Erzielung dieses Resultates konnte zur Verarbeitung einer grösseren Menge von Benzylchlorid geschritten werden.

Es wurden demnach 101,2 gr ($^8/_{10}$ des Mol. gew.) Benzylchlorid mit einer Lösung von 37 gr (berechnet 32 gr) Natriumhydroxyd in 608 gr destilliertem Wasser sieben Stunden lang gekocht.

Auch hier lieferte die Titration den Beweis, dass eine vollkommene Zerlegung des in Anwendung genommenen Materials stattgefunden hatte, indem je 1 ccm der wässerigen, von dem öligen Reaktionsprodukte geschiedenen Flüssigkeit, nach der Neutra-

lisierung und Verdünnung auf 1000 ccm, 8 ccm der $^1/_{10}$ Normalsilberlösung erforderte, auf Grund dessen der Gesammtgehalt an Chlor auf 28,4 gr, entsprechend 101,2 gr Benzylchlorid berechnet wurde.

In ähnlicher Weise wurden noch 3 Portionen von je 101,2 gr ($^8/_{10}$ des Mol. gew.) Benzylchlorid durch Behandlung mit Natriumhydrat umgesetzt, wie die nach geschehener Kochung ausgeführten Titrationen unzweifelhaft erkennen liessen.

Untersuchung des Umsetzungsproduktes.

Es handelte sich nunmehr darum, im Sinne der dieser Arbeit zu Grunde gelegten Intentionen, die Untersuchung des Reaktionsproduktes auszuführen.

Die wässerigen, von den 3 letzten Kochungen herrührenden Flüssigkeiten wurden zunächst wiederholt mit Äther ausgeschüttelt.

Das nach dessen Abdestillierung zurückbleibende ölige Produkt wurde sodann, vereint mit den von Anfang an abgeschiedenen Antheilen der fraktionierten Destillation unterworfen.

Dieselbe führte zur Auffindung folgender Verbindungen:

In erster Linie wurde bei einer Temperatur von 179—180°, nachdem vorher eine kleine Menge Wasser — von dem zum Ausschütteln gebrauchten Äther aufgenommen — übergegangen war, eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Bittermandelölgeruch erhalten, die in Alkohol und Äther leicht, in Wasser nur wenig löslich, mittelst geeigneter Reaktionen als:

Benzaldahyd

erkannt wurde.

Eine Probe der Flüssigkeit, mit einer, durch schweflige Säure entfärbten Lösung von salzsaurem Rosanilin zusammengebracht, färbte letztere intensiv violett.

Ein anderer Teil gab mit frisch bereitetem sauren schwefligsauren Natron, eine charakteristisch kristallisierte leicht spaltbare Verbindung, die schon beim Erwärmen mit Natriumkarbonatlösung eine Zersetzung erfuhr.

Auch die Analyse lieferte auf die dem Benzaldehyd zukommende Formel stimmende Zahlen:

0.1320 gr des vor der Verbrennung nochmals rektifizierten Oeles gaben 0,3863 gr CO_2 und 0,0678 gr H_2O.

Berechnet für: C_7H_6O		Gefunden:
C	79,24	79,24
H	5,66	5,68
O	15,09	—

Die Entstehung des in relativ unbedeutendem Masse gebildeten Benzaldehyds – fünf Gramm – dürfte wahrscheinlich auf in geringer Menge dem zur Verwendung gelangten Benzylchlorid anhaften gebliebenes Benzalchlorid: $C_6H_5CHCl_2$ zurückzuführen sein, welches trotz der Eingangs erwähnten, wiederholt vorgenommenen Rektifikation von diesem nicht geschieden werden konnte.

Als Hauptreaktionsprodukt ging bei einer Temperatur von 206—207° eine bedeutende Menge — annähernd 240 gr — einer farblosen Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch über, die in Wasser schwierig löslich, durch verdünnte Säure zu Benzaldehyd, durch Chromsäure zu Benzoesäure oxydirbar war.

Durch die Elementaranalyse wurde dieselbe als:

Benzylalkohol

identifiziert, wie aus den anbei angeführten Zahlen ersichtlich ist:

0,1130 gr des frisch rektifizierten Öles gaben 0,3223 gr CO_2 und 0,0759 gr H_2O.

Berechnet für: C_7H_8O		Gefunden:
C	77,78	77,78
H	7,40	7,43
O	14,81	—

Es dürfte sich auf Grund der hiermit nachgewiesenen Bildung des Benzylalkohols aus Benzylchlorid und Natriumhydroxyd eine wohlfeile Methode zur Darstellung des ersteren ergeben, statt der im Allgemeinen üblichen Bereitungsweise aus Benzaldehyd und Kaliumhydroxyd.

Nach Abscheidung des Benzylalkohols wurde ein gleichmässiges Steigen des Thermometers bis zu etwa 260° beobachtet.

Die von dieser Temperatur ab übergehenden Antheile lieferten gesondert aufgefangen, nach nochmaliger Fraktion ein schwach gelb gefärbtes, eigenthümlich riechendes Öl, dessen Menge fast 3 gr betrug. Sein Siedepunkt lag konstant bei 284°.

Die Analyse desselben ergab folgende, der Formel: $C_{14}H_{14}$ entsprechende Zahlen:

0,1119 gr des neuerdings rektifizierten Öles gaben 0,3786 gr CO_2 und 0,0784 gr H_2O.

Berechnet für: $C_{14}H_{14}$		Gefunden:
C	92,30	92,22
H	7,69	7,77

Ich kann anlässlich des analytischen Befundes, unter Berücksichtigung des soeben angeführten Siedepunktes zu der Annahme, hier:

Dibenzyl

$C_6 H_5 C H_2 — C H_2 . C_6 H_5$

erhalten zu haben.

Jedoch ergaben die mit dem Öl angestellten Versuche, dasselbe in eine krystallinische Form überzuführen, ein negatives Resultat; es musste daher diese in flüssiger Form vorliegende Verbindung als identisch angesehen werden mit dem von *Limpricht*[1]) durch Einwirkung von Wasser auf Benzylchlorid gewonnenen, gleichfalls als Dibenzyl bezeichneten, flüssigen Kohlenwasserstoff: $C_{14} H_{14}$. Bei der unbedeutenden Quantität des zur Verfügung stehenden Öles konnte eine eingehende Untersuchung nicht ausgeführt werden.

Vergleichsweise wurde jedoch sythetisch nach dem von *Cannizzaro* und *Rossi*[2]) zuerst beobachteten Verfahren, durch Erwärmen einer Lösung von Benzylchlorid in Benzol, mit einer etwas grösseren Menge Natrium, als nach der Theorie erforderlich. Abgiessen der Flüssigkeit von dem gebildeten Chlornatrium und Entfernen des Lösungsmittels durch Destillation, ein aus Alkohol in stark glänzenden Spiessen, aus Äther in monoklinen Krystallen sich ausscheidendes Dibenzyl dargestellt, dessen Schmelzpunkt bei 51,5 - 52,5° lag, während der Siedepunkt mit dem bezüglich des flüssigen Dibenzyls festgestellten — 284° — korrespondierte.

Ein Kryställchen des auf diese Art und Weise bereiteten Präparates, in die flüssige Verbindung: $C_{14} H_{14}$

[1]) Annalen 139, p. 307.

[2]) Annalen 137, p. 257.

hineingebracht, vermochte dieselbe, trotz angewandter starker Abkühlung nicht zum Krystallisieren zu bringen.

Erwähnt mag noch werden, dass *Märker*[1]) durch Einwirkung von Zinknatrium auf ein Gemenge von Chlortoluol und Benzylchlorid die Entstehung eines nicht unzersetzt destillierenden, harzigen Produktes feststellte, dessen Analyse ebenfalls zur Formel: $C_{14}H_{14}$ führte, daher γ-Benzyl genannt.

Die bei einer Temperatur von 290—305° übergegangenen Destillationsantheile lieferten, nach einer nochmaligen Rektifikation Benzylalkohol und wenig Dibenzyl. Die isolirten Flüssigkeiten schieden, nach dem Erkaltenlassen kleine prismatische Krystalle aus, die gesammelt wurden.

Wenngleich nun deren voraussichtlich nicht hinreichende Reinheit von Ausführung einer Elementaranalyse absehen liess, konnte dennoch mit ziemlicher Sicherheit festgestellt werden, dass dieselben mit dem Kohlenwasserstoff:

Stilben

$$C_6H_5 - CH = CH - C_6H_5$$

identisch waren, insofern sie zwischen Fliesspapier getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert, in alkoholischer erwärmter Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid, die von *Kade* angegebene, charakteristische Stilbenreaktion, bestehend in einer rothen Färbung der Lösung, zeigten.

Aus den gegen Ende der Fraktionirung übergegangenen Produkten, wurde eine ölige Flüssigkeit isoliert, hinsichtlich des hohen Siedepunktes von 310 bis 315° übereinstimmend mit den von *Limpricht*[2])

[1]) Zeitschrift für Chemie 1865, p. 225.

[2]) Annalen 139, p. 313.

durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser auf 190°, von *Cannizzaro*[1]) durch Einwirkung geschmolzener Borsäure auf Benzylalkohol bei 120—125° gewonnenen:

Benzyläther

$(C_6 H_5 C H_2)_2 O$

dessen p-Dicarbonsäure jüngst von *H. K. Günther*[2]) zufällig erhalten wurde, als er zur Darstellung von Oxymethylbenzoesäure p-Cyanbenzylchlorid mit Kalilauge behandelte, indem statt des erwarteten Reaktionsverlaufes:

$$Cl . C H_2 . C_6 H_4 C N + 3 H_2 O =$$
$$O H . C H_2 C_6 H_4 . C O O H + N H_4 Cl$$

folgende Umsetzung eintrat:

$$2 Cl . C H_2 . C_6 H_4 . C N + 6 H_2 O = H_2 O +$$
$$2 N H_4 Cl +$$
$$C_6 H_4 \begin{cases} C H_2 O . C H_2 \\ C O O H . C O O H \end{cases} C_6 H_4$$

Die Analyse bestätigte die Identität des fraglichen Öles mit dem genannten Äther:

0,2172 gr der vor Ausführung der Verbrennung nochmals rektifizierten Verbindung gaben:
0,6754 gr $C O_2$ und 0,1403 gr $H_2 O$.

Berechnet für: $C_{14} H_{14} O$		Gefunden:
C	84,84	84,80
H	7,07	7,13
O	8,08	—

Als Destillationsrückstand verblieb schliesslich im Fraktionskölbchen, vermuthlich als Zersetzungsprodukt von noch spurenweise vorhandenem Benzyläther eine

---

[1]) Annalen 92, p. 115.
[2]) Ber. 23, p. 1061.

harzige Masse, nachdem das Thermometer 315° überschritten hatte.

Nachdem durch die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche, in Ausführung des meiner Arbeit zu Grunde gelegten Zweckes, die bei der Einwirkung von Alkalien in wässeriger Lösung auf Benzylchlorid stattfindenden Vorgänge aufgeklärt waren, erübrigte es noch, den Verlauf der Umsetzung in alkoholischer Lösung zu verfolgen.

Zu diesem Behufe unterwarf ich unter Zugrundelegung der Formel:

$$C_7 H_7 Cl + C_2 H_6 O + Na O H =$$
$$C_6 H_5 CH_2 O . C_2 H_5 + Na Cl + H_2 O$$

ein nach molekularen Verhältnissen abgewogenes Gemenge von Benzylchlorid und Natriumhydroxyd, nach Zusatz von soviel Alkohol, als zur Lösung erforderlich, in einem mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben einer zweistündigen Kochung auf dem Wasserbade.

Die gebildete, klare Lösung wurde nach dem Erkaltenlassen von dem ausgeschiedenen Chlornatrium abgegossen.

Erstere lieferte bei der Destillation, abgesehen von einer geringen Menge Wasser und unzersetztem Alkohol, eine farblose angenehm riechende, bei 185° übergehende Flüssigkeit, die spezifisch leichter als Wasser, in demselben unlöslich war.

Die genannten Eigenschaften, sowie die Elementaranalyse liessen in der Flüssigkeit unzweifelhaft den von *Cannizzaro*[1]) auf dieselbe Art und Weise dargestellten

Benzyläthyläther

erkennen.

[1]) Jahresber. über die Fortschritte der Chemie, 1856, p. 581.

0,1925 gr des frisch rektifizierten Äthers gaben 0,5604 gr CO_2 und 0,1534 gr H_2O.

Berechnet für: $C_9H_{12}O$		Gefunden:
C	79,41	79,37
H	8,82	8,83
O	11,76	—

Ein Rückblick auf die hiermit abgeschlossene Untersuchung führt zu folgenden Ergebnissen:

Zunächst erleidet das Benzylchlorid, mit 10 Theilen Wasser einer 10stündigen Kochung unterworfen, nur eine unvollkommene Zersetzung, insofern ungefähr 43% von der Reaktion nicht beeinflusst werden.

Dagegen ist die Abspaltung seines Chloratomes in ausgiebiger Weise durch Kochen mit einer Kaliumkarbonat-Lösung durchführbar. Unter Beobachtung gleicher Bedingungen — bei Anwendung der 10fachen Menge Wasser und 10stündiger Einwirkung — gelangen nur ungefähr 27% nicht zur Zersetzung.

Einem gänzlichen Zerfalle endlich unterliegt das Benzylchlorid durch 6stündige Kochung mit einer Natriumhydroxyd-Lösung von berechnetem Gehalte.

Als Haupt-Umsetzungsprodukt tritt bei dessen Zerlegung mittelst des kaustischen Alkalis

Benzylalkohol

auf

$$C_6H_5CH_2Cl + NaOH =$$
$$C_6H_5CH_2OH + NaCl.$$

In verhältnissmässig minimaler Menge entstehen hierbei: die Kohlenwasserstoffe Dibenzyl und Stilben einerseits, Benzyläther andererseits.

Die Bildung dieser drei Verbindungen lässt sich durch folgende Formel-Gleichungen veranschaulichen:

1. $2\,C_6H_5CH_2Cl + 2\,NaOH =$
   $C_{14}H_{14} + NaCl + NaOCl + H_2O$
2. $2\,C_6H_5CH_2Cl + 2\,NaOH =$
   $C_{14}H_{12} + 2\,H_2O + 2\,NaCl.$
3. $2\,C_6H_5CH_2Cl + 2\,NaOH =$
   $C_{14}H_{14}O + 2\,NaCl + H_2O.$

In wesentlich anderer Weise gestaltet sich der chemische Process bei Gegenwart von Alkohol.

In diesem Falle erfährt das Benzylchlorid durch Natriumhydroxyd eine fast quantitative Umwandlung in den Benzyläthyläther.